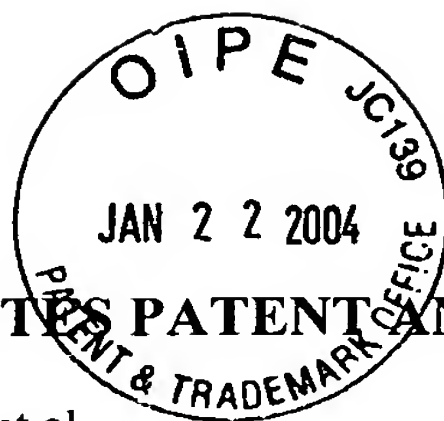


Docket No. 240302US0/pmh



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroyuki KISO, et al.

GAU: 1754

SERIAL NO: 10/618,693

EXAMINER:

FILED: July 15, 2003

FOR: CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING A RIGID POLYURETHANE FOAM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e):
- | <u>Application No.</u> | <u>Date Filed</u> |
|------------------------|-------------------|
|------------------------|-------------------|

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-205506	July 15, 2002
JAPAN	2002-245644	August 26, 2002
JAPAN	2002-261282	September 6, 2002
JAPAN	2003-110020	April 15, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

Roland E. Martin
Registration No. 48,082

10/618,693

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 7 月 1 5 日
Date of Application:

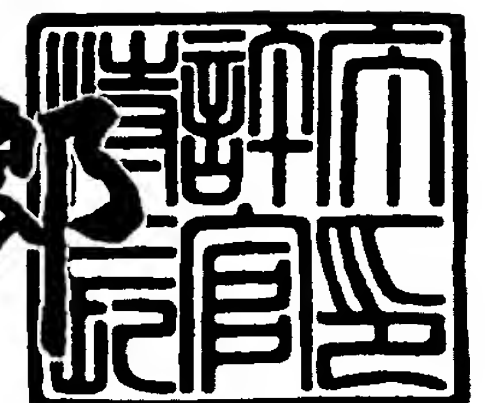
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 0 5 5 . 0 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 2 0 5 5 0 6]

出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太 田 信 一 郎



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 5 5 8 4 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0816

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/16

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県新南陽市政所 4 丁目 5 - 5

 【氏名】 木曾 浩之

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市大字徳山 4 1 2 0 番地 - 9 0 6 号

 【氏名】 徳本 勝美

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市四熊井谷 2 1 6 - 5

 【氏名】 玉野 豊

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 土屋 隆

 【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

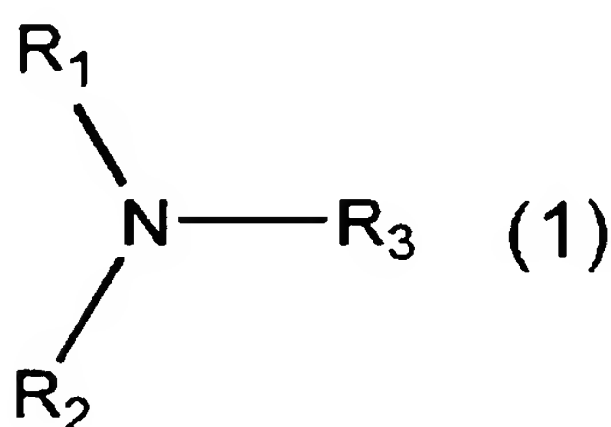
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォームの製造用触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数 1～20 のアルキル基を表す。)

で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N' －テトラメチルー 1，6－ヘキサレンジアミン及び N ， N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物とを含有してなる、1，1，1，3，3－ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) 及び／又は 1，1，1，3，3－ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物。

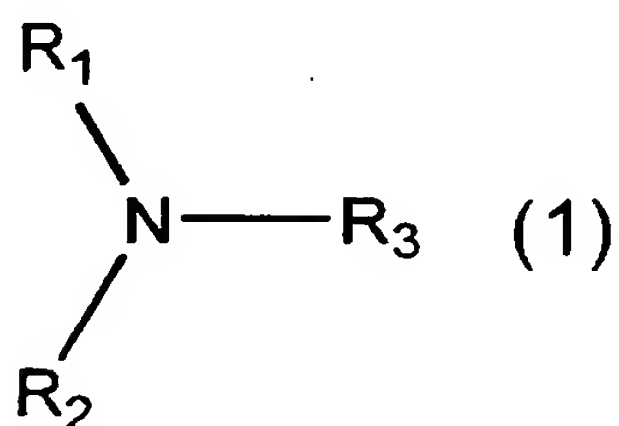
【請求項 2】 一般式 (1) において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 3】 一般式 (1) で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジ

メチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 4】 ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、下記一般式 (1)

【化 2】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。)

で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサレンジアミン及び N, N - ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン (HFC - 245fa) 及び／又は 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン (HFC - 365mfc) を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 5】 一般式 (1) において、置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 が、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基で示されるアミン化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 6】 一般式 (1) で表わされるアミン化合物が、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジ

メチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、及びジメチルヘキサデシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 7】 アミン触媒の使用量が、ポリオール 100 重量部に対して 0.01～20 重量部である請求項 4 乃至請求項 6 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 8】 助剤として、整泡剤を使用することを特徴とする請求項 4 又は請求項 4 乃至請求項 7 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 9】 助剤として、架橋剤及び／又は鎖延長剤を使用することを特徴とする請求項 4 乃至請求項 8 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項 10】 助剤として、難燃剤を使用することを特徴とする請求項 4 乃至請求項 9 のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) 及び／又は 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0002】

さらに詳しくは、脂肪族アミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、及び N, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上のアミン化合物を含有してなる上記発泡剤用硬質ポリウレタンフォーム触媒組成物、並びにその触

媒組成物と上記発泡剤を用いることにより、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

【0003】

【従来の技術】

ポリウレタンフォームは、自動車用シートクッション、マットレス、家具等に用いられる軟質フォームや、自動車インストルメントパネル、ヘッドレスト、アームレスト等に用いられる半硬質フォーム、電気冷蔵庫、建材等に用いられる硬質フォームとして広く使用されている。

【0004】

近年、硬質ポリウレタンフォームの製造においては、コスト削減や省エネルギーの観点から、フォームの流動性及び熱伝導率の向上が強く要求されている。ポリウレタンフォームの形成反応は、主にポリオールとイソシアネートの反応によるウレタン基形成反応（樹脂化反応）とイソシアネートと水との反応によるウレア基形成及び炭酸ガス発生反応（泡化反応）の2つの反応からなり、触媒は、これらの反応速度だけでなく、フォームの流動性、接着強度、寸法安定性及び物性等に大きな影響を及ぼす。

【0005】

硬質ポリウレタンフォームの製造においては、従来、発泡剤として使用されてきたジクロロモノフルオロエタン類（HCFC）にオゾン層破壊の問題があることから、これに代わる発泡剤として、近年、オゾン層破壊の問題のない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）が提案されている。また、ポリウレタン製造用の触媒としては、これまで有機金属触媒や3級アミン触媒が用いられており、3級アミン触媒がポリウレタン製造用の優れた触媒となることは既に広く知られている。3級アミン化合物の中で、工業的に利用されているポリウレタン製造用触媒としては、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の化合物が例示できる。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、H F C - 2 4 5 f a、H F C - 3 6 5 m f c は、H C F C 等と比べてポリオールに溶解しにくく、かつ価格面で高価であるため、少量しか混合使用することができない。このため、発泡剤として H F C - 2 4 5 f a 及び／又は H F C - 3 6 5 m f c を使用した処方において、前記した 3 級アミン触媒を用いた場合、水の使用量が多くなるため、従来の H C F C 等を発泡剤として使用した硬質ポリウレタンフォームと比較してフォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に劣る問題があり、これらを改善することが強く望まれていた。

【0 0 0 7】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、H F C - 2 4 5 f a 及び／又は H F C - 3 6 5 m f c を発泡剤として用いた場合において、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善された硬質ポリウレタンフォームの製造方法、及びそのための触媒組成物を提供することである。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】

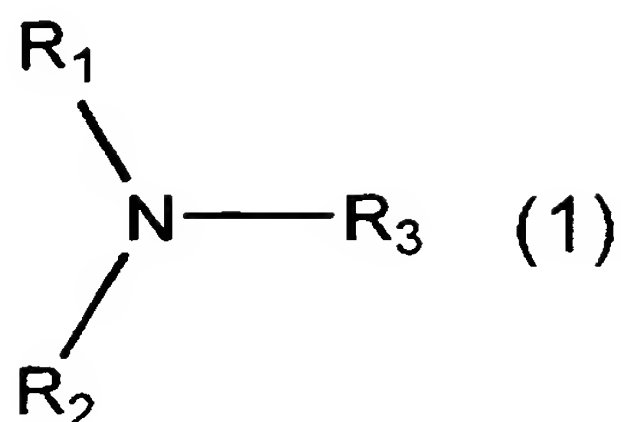
本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、H F C - 2 4 5 f a 及び／又は H F C - 3 6 5 m f c を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物を見出し、この触媒組成物を使用することで、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 9】

即ち、本発明は、下記一般式（1）

【0 0 1 0】

【化3】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は、各々独立して、炭素数1～20のアルキル基を表す。)

で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' －テトラメチル－1，6－ヘキサレンジアミン及び N ， N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物とを含有してなる、1，1，1，3，3－ペンタフルオロプロパン（HFC－245fa）及び／又は1，1，1，3，3－ペンタフルオロブタン（HFC－365mfc）を発泡剤として用いる硬質ポリウレタンフォーム製造用の触媒組成物、並びにポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、上記一般式（1）で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、 N ， N ， N' ， N' －テトラメチル－1，6－ヘキサレンジアミン及び N ， N －ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として、1，1，1，3，3－ペンタフルオロプロパン（HFC－245fa）及び／又は1，1，1，3，3－ペンタフルオロブタン（HFC－365mfc）を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

【0011】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】

本発明において、硬質ポリウレタンフォームとは、Gunter Oertel, “Polyurethane Handbook” (1985年版) Hanser Publishers社 (ドイツ) p. 234-313や、岩田敬治

「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（1987年初版）日刊工業新聞社 p. 224-283に記載の、高度に架橋されたクローズドセル構造を有し、可逆変形不可能なフォームをいう。硬質ウレタンフォームの物性は、特に限定されるのではないが、一般的には、密度が $10 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ 、圧縮強度が $50 \sim 1000 \text{ kPa}$ の範囲である。

【0013】

本発明におけるアミン触媒は、上記一般式（1）で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物を含んでなる触媒組成物である。

【0014】

本発明において、上記一般式（1）で示されるアミン化合物の置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 としては、各々独立して、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘプタデシル基、又はヘキサデシル基が好ましい。

【0015】

本発明において、上記一般式（1）で示されるアミン化合物としては、前記したアミン化合物に該当するものであれば特に限定するものではないが、具体的には、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミン、ジメチルヘプタデシルアミン、ジメチルオクタデシルアミン、ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルプロピルアミン、ジエチルブチルアミン、ジエチルペンチルアミン、ジエチルヘキシルアミン、ジエチルヘプチルアミン、ジエチルオクチルアミン、ジエチルノニルアミン、ジエチルデシルアミン、ジエチルウンデシルアミン、ジエチルドデシルアミン

、ジエチルトリデシルアミン、ジエチルテトラデシルアミン、ジエチルペンタデシルアミン、ジエチルヘキサデシルアミン、ジエチルヘプタデシルアミン、ジエチルオクタデシルアミン、メチルエチルプロピルアミン、メチルエチルブチルアミン、メチルエチルペンチルアミン、メチルエチルヘキシルアミン、メチルエチルヘプチルアミン、メチルエチルオクチルアミン、メチルエチルノニルアミン、メチルエチルデシルアミン、メチルエチルウンデシルアミン、メチルエチルドデシルアミン、メチルエチルトリデシルアミン、メチルエチルテトラデシルアミン、メチルエチルペンタデシルアミン、メチルエチルヘキサデシルアミン、メチルエチルヘプタデシルアミン、メチルエチルジエチルオクタデシルアミン等が挙げられる。

【0016】

これらのアミン化合物のうち、触媒活性が高いことから、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルペンチルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルヘプチルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルノニルアミン、ジメチルデシルアミン、ジメチルウンデシルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジメチルトリデシルアミン、ジメチルテトラデシルアミン、ジメチルペンタデシルアミン、ジメチルヘキサデシルアミンが特に好ましい。

【0017】

本発明のアミン触媒として用いられる上記一般式(1)で示されるアミン化合物は、文献既知の方法にて容易に製造できる。例えば、モノアミンの還元メチル化やアルコールのアミノ化による方法、ハロゲン化アルキルとジアルキルアミンとの反応による方法等が挙げられる。

【0018】

本発明において、上記一般式(1)で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン触媒の使用量は、使用されるポリオール100重量部に対し、通常0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部の範囲である。0.0

1 重量部より少ないとフォームの成形性が悪化し、寸法安定性が悪くなる場合がある。一方、20 重量部を超えると、触媒を増やした効果が得られないだけでなくフォームの流動性が悪化する場合がある。

【0019】

本発明において使用される上記一般式(1)で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物の組成は、特に限定するものではないが、上記一般式(1)で示されるアミン化合物10～95重量%に対し、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上のアミン化合物が90～5重量%が好ましい。上記一般式(1)で示されるアミン化合物が10重量%より少ないとフォームの接着強度が悪くなる場合がある。一方、上記一般式(1)で示されるアミン化合物が95重量%より多いと、フォームの流動性や寸法安定性が悪化し、また触媒の使用量が多くなりコスト的に不利になる。

【0020】

本発明のポリウレタンの製造方法に使用されるアミン触媒は、前記した触媒組成物であるが、それ以外にも本発明を逸脱しない範囲で他の触媒を併用して用いることができる。他の触媒としては、例えば、従来公知の有機金属触媒、カルボン酸金属塩、第3級アミン類や第4級アンモニウム塩類等を挙げることができる。

【0021】

有機金属触媒としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0022】

カルボン酸金属塩としては、従来公知のものであればよく、例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が挙げられる。カルボン酸としては、特に限定するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、アジピン酸等の脂肪族モノ及びジカルボン酸類、安息香酸、フタル酸等の芳香族モノ及びジカルボン酸類等が挙げられる。また、カルボン酸塩を形成すべき金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属が好適な例として挙げられる。

【0023】

第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチル-(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルグアニジン、1, 3, 5-トリス(N, N-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロ-S-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が挙げられる。

【0024】

第4級アンモニウム塩類としては、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類が挙げられる。

【0025】

本発明の触媒組成物は、前述したように、単独で又は他の触媒と混合して使用することができるが、混合調整にあたっては、必要ならば、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール又は水等の溶媒が使用できる。溶媒の量は、特に限定するものではないが、好ましくは触媒の全量に対して3重量倍以下である。3重量倍を超えると、フォームの物性に影響を及ぼし、経済上の理由からも好ましくない。このように調整された触媒は、ポリオールに添加して使用しても良いし、種々のアミン触媒を別々にポリオールに添加しても良く、特に限定されるものではない。

【0026】

本発明の方法において、使用されるポリオールとしては、例えば、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用することもできる。

【0027】

本発明の方法において、使用されるポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュークロース等の多価アルコール類、エチレンジアミンのようなアミン類、トルエンジアミン、ジフェニルメタン-4, 4-ジアミン等の芳香族アミン化合物類、エタノールアミン及びジエタノールアミン等のようなアルカノールアミン類等のような少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキシドやプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドの付加反応により、例えば、Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook" (1985年版) Hanser Publishers社(ドイツ) p. 42-53に記載の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0028】

本発明の方法において、使用されるポリエステルポリオールとしては、例えば

、二塩基酸とグリコールの反応から得られるものや、岩田敬治「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（1987年初版）日刊工業新聞社 p. 117に記載されているようなナイロン製造時の廃物、トリメチロールプロパン、ペンタエリストールの廃物、フタル酸系ポリエステル製の廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0029】

本発明の方法において、使用されるポリマーポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体例えばブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが挙げられる。

【0030】

本発明の方法において、使用される難燃ポリオールとしては、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる含リンポリオール、エピクロルヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られる含ハロゲンポリオール、フェノールポリオール等が挙げられる。

【0031】

本発明の方法においては、平均水酸基価は100～800mg KOH/gのポリオールが好ましく、さらに200～700mg KOH/gのポリオールが、特に好適に使用される。

【0032】

本発明に使用されるポリイソシアネートは、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、トルエンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ナフチレンジイシシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類及びこれらの混合体等が挙げられる。これらのうち好ましくはTDIとその誘導体又はMDIとその誘導体であり、これらは混合して使用しても差し支えない。

【0033】

T D I とその誘導体としては、2, 4 - T D I と 2, 6 - T D I の混合物又は T D I の末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げることができる。M D I とその誘導体としては、M D I とその重合体のポリフェニルポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び／又は末端イソシアネート基をもつジフェニルメタンジイソシアネート誘導体を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

これらポリイソシアネートとポリオールとの混合割合としては、特に限定されるものではないが、イソシアネートインデックス（イソシアネート基／イソシアネート基と反応しうる活性水素基）で表すと、一般に 6 0 ～ 4 0 0 の範囲が好ましい。

【 0 0 3 5 】

本発明の方法に用いられる発泡剤は、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン（H F C - 2 4 5 f a）及び／又は 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン（H F C - 3 6 5 m f c）であり、H F C - 2 4 5 f a と水及び／又は低沸点炭化水素との混合物、H F C - 3 6 5 m f c と水及び／又は低沸点炭化水素との混合物、H F C - 2 4 5 f a 及び H F C - 3 6 5 m f c と水及び／又は低沸点炭化水素との混合物も使用することができる。

【 0 0 3 6 】

低沸点炭化水素としては、通常、沸点が通常 - 3 0 ～ 7 0 ℃ の炭化水素が使用され、その具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、1, 1, 2 - テトラフルオロエタン（H F C - 1 3 4 a）等の H F C - 1 3 4 類、1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘプタフルオロプロパン（H F C - 2 2 7 e a）等の H F C - 2 2 7 類、及びこれらの混合物が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

本発明において、1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロプロパン（H F C - 2 4 5 f a）及び／又は 1, 1, 1, 3, 3 - ペンタフルオロブタン（H F C - 3 6 5 m f c）及び／又は低沸点炭化水素の使用量は、所望の密度やフォーム物性に応じて決定されるが、具体的には、得られるフォーム密度が、通常 1 0 ～ 2 0 0 k g / m³、好ましくは 2 0 ～ 1 0 0 k g / m³ となるように選択される。水の

使用量は、特に限定するものではないが、ポリオール 1 0 0 重量部に対して 1. 0 重量部以上が好ましい。1. 0 重量部より少ないと、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (H F C - 2 4 5 f a) 及び 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (H F C - 3 6 5 m f c) の使用量が多くなり、コスト的に不利である。

【 0 0 3 8 】

本発明において、必要であれば整泡剤として界面活性剤を用いることができる。使用される界面活性剤としては、例えば、従来公知の有機シリコーン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、有機シロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体、シリコーン-グリース共重合体等の非イオン系界面活性剤、又はこれらの混合物等が例示される。それらの使用量は、ポリオール 1 0 0 重量部に対して通常 0. 1 ~ 1 0 重量部である。

【 0 0 3 9 】

本発明において、必要であれば架橋剤又は鎖延長剤を用いることができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等ポリアミン類を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

本発明の方法において、必要であれば難燃剤を用いることができる。使用される難燃剤としては、例えば、リン酸とアルキレンオキシドとの付加反応によって得られるプロポキシル化リン酸、プロポキシル化ジブチルピロリン酸等の含リンポリオールの様な反応型難燃剤、トリクレジルホスフェート等の第 3 リン酸エステル類、トリス (2-クロロエチル) ホスフェート、トリス (クロロプロピル) ホスフェート等のハロゲン含有第 3 リン酸エステル類、ジブロモプロパノール、ジブロモネオペンチルグリコール、テトラブロモビスフェノール A 等のハロゲン含有有機化合物類、酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム等の無機化合物等が挙げられる。その量は特に限定されるもので

はなく、要求される難燃性に応じて異なるが、ポリオール 1 0 0 重量部に対して通常 4 ~ 2 0 重量部である。

【 0 0 4 1 】

本発明においては、必要に応じて、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は、使用される添加剤の通常の使用範囲でよい。

【 0 0 4 2 】

本発明の方法は、前記原料を混合した混合液を急激に混合、攪拌した後、適当な容器又はモールドに注入して発泡成型することにより行われる。混合、攪拌は一般的な攪拌機や専用のポリウレタン発泡機を使用して実施すれば良い。ポリウレタン発泡機としては高圧、低圧及びスプレー式の機器が使用できる。

【 0 0 4 3 】

本発明の方法により、製造される製品は種々の用途に使用できる。例えば、冷凍庫、冷蔵庫、断熱建材等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

以下、実施例、比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 4 5 】

なお、以下の実施例、比較例において、各測定項目の測定方法は以下の通りである。

【 0 0 4 6 】

・反応性の測定項目

クリームタイム：フォームが上昇開始する時間を目視にて測定

ゲルタイム：反応が進行し液状物質より、樹脂状物質に変わる時間を測定

タックフリータイム：フォーム表面のべとつきがなくなった時間を測定

ライズタイム：フォームの上昇が停止する時間を目視にて測定。

【 0 0 4 7 】

・フォームの流動性：1 0 0 × 2 5 × 3 . 0 c m のアルミニウム製モールドに混合液を一定量注入し、生成したフォームの長さ（c m）を測定した。フォーム

の長さが長いほど流動性に優れる。

【 0 0 4 8 】

・フォームのコア密度：

5 0 × 5 0 × 4 . 5 c m のアルミニウム製モールドを用いてフリー発泡を行い、生成したフォームの中心部を 2 0 × 2 0 × 3 c m の寸法にカットし、寸法、重量を正確に測定してコア密度を算出した。

【 0 0 4 9 】

・フォームの接着強度：

2 5 × 2 5 × 8 . 0 c m のアルミニウム製モールドの上面に 5 × 5 c m の亜鉛引き鉄板をセットして発泡させた。発泡 1 時間後、セットした鉄板の 9 0 度剥離強度を測定し、フォームの接着強度とした。

【 0 0 5 0 】

・フォームの寸法安定性：

5 0 × 5 0 × 4 . 5 c m のアルミニウム製モールドで発泡したフォームを - 3 0 ° C × 4 8 時間の条件下、厚み方向の変化率を測定した。

【 0 0 5 1 】

実施例 1 ～実施例 1 2

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 1 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 4 7 . 1 g を 3 0 0 m l ポリエチレンカップに取り、表 1 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 9 0 秒となる量を添加し、1 0 ° C に温度調整した。別容器で 1 0 ° C に温度調整したポリイソシアネート液 (MR - 2 0 0) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基 / OH 基 (モル比) × 1 0 0} が 1 1 0 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6 5 0 0 r p m で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 4 0 ° C に温度調節した 2 リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 4 0 ° C に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から 1 0 分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表 2 にあわせて示す。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

		実施例																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
配合 (重量部)	ポリオール ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	HFC-245fa	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	HFC-365mfo	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	A 発泡剤 ²⁾	0.75	0.5	0.7	0.9	0.6	0.8	1.0	0.65	0.9	1.2	0.8	1.1	0.5	0.35	0.45	0.6	0.4	0.5	0.65	0.4	0.6	0.8	0.5	0.7
アミン触媒	触媒A ³⁾																								
	触媒B ⁴⁾																								
	触媒C ⁵⁾																								
	触媒D ⁶⁾																								
	触媒E ⁷⁾	1.5	1.0	1.4	1.8	1.2	1.6	2.0	1.3	1.8	2.4	1.6	2.2	1.0	0.7	0.9	1.2	0.8	1.0	1.3	0.8	1.2	1.6	1.0	1.4
インシアネート INDEX ¹⁰⁾		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シュエークロスノ芳香族アミン系ポリエーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)
2) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:SZ-1627)
3) N,N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)
4) N,N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)
5) N,N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)
6) N,N-ジメチルデシルアミン(東京化成社製)
7) トリエチレンジアミン 33重量%エチレンジアミン溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)
8) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)
9) N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)
10) 日本ポリウレタン(株)製クルーDMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 2】

		実施例																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
反応性(秒)	クリームタイム	25	20	21	24	20	21	28	20	20	25	21	21	30	24	28	29	25	28	32	24	25	31	28	28
	ゲルタイム	90	91	90	89	90	90	91	90	89	90	90	91	90	90	90	89	91	91	91	89	90	90	90	90
	タックフリータイム	129	120	125	128	122	126	128	122	125	126	123	125	130	122	124	128	123	127	130	124	128	128	125	128
	ライズタイム	144	135	140	142	137	141	143	135	139	139	136	138	148	137	143	145	138	141	149	137	140	146	138	143
フォーム物性																									
流動性 (cm)		81	82	82	79	81	80	79	83	82	79	83	82	78	80	79	78	79	79	78	80	79	78	81	80
コア密度 (kg/m ³)		28.3	27.3	27.4	28.3	27.4	27.5	28.1	27.2	27.4	28.4	27.5	27.3	29.5	28.5	28.8	29.5	28.8	28.3	29.3	28.4	28.7	29.8	28.7	28.8
接合強度 (kgf/cm ²)		1.17	1.29	1.20	1.32	1.45	1.34	1.21	1.33	1.23	1.14	1.28	1.22	1.26	1.48	1.40	1.42	1.86	1.57	1.30	1.52	1.44	1.25	1.43	1.34
寸法安定性(%)		-1.0	-1.3	-1.2	-0.7	-1.2	-1.1	-0.8	-1.1	-1.2	-0.9	-1.3	-1.5	-0.9	-1.2	-1.2	-0.7	-1.1	-1.0	-0.7	-1.0	-1.2	-0.8	-1.2	-1.4

比較例 1 ～ 比較例 7

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 3 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 3 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、10℃に温度調整した。別容器で 10℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基 / OH 基 (モル比) × 100} が 110 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6500 rpm で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 40℃に温度調節した 2 リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から 10 分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表 4 にあわせて示す。

【0053】

【表 3】

		比較例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配合（重量部）		ポリオール ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		HFC-245fa	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
		HFC-365mfc													
		水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		A 整泡剤 ²⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
アミン触媒	触媒A ³⁾	3.0							2.0						
	触媒B ⁴⁾		3.5							2.3					
	触媒C ⁵⁾			4.0							2.6				
	触媒D ⁶⁾				4.8							3.1			
	触媒E ⁷⁾					2.9							1.9		
	触媒F ⁸⁾						2.1							1.4	
	触媒G ⁹⁾							2.8							1.8
イソシアネート INDEX ¹⁰⁾		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

- 1) 旭硝子(株)製シュークロース／芳香族アミン系ポリエーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)
- 2) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名: SZ-1627)
- 3) N, N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)
- 4) N, N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)
- 5) N, N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)
- 6) N, N-ジメチルデシルアミン(東京化成社製)
- 7) トリエチレンジアミン 33重量%エチレンジアミン溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)
- 8) N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)
- 9) N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)
- 10) 日本ポリウレタン(株)製クルーゾールFMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 4】

	比較例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
反応性(秒)														
クリームタイム	20	20	21	21	25	20	20	24	23	25	26	30	24	25
ゲルタイム	90	90	90	90	90	90	91	90	89	90	90	90	90	91
タックフリータイム	160	138	143	137	129	130	127	168	145	150	144	136	137	133
ライズタイム	141	147	154	153	143	142	140	155	154	162	160	150	148	146
フォーム物性														
流動性 (cm)	76	77	75	76	72	76	76	75	75	75	76	72	75	76
コア密度 (kg/m ³)	27.5	27.4	27.5	27.3	28.6	27.4	27.5	28.6	28.5	28.4	28.6	29.7	28.5	28.6
接着強度 (kgf/cm ²)	1.38	1.56	1.50	1.41	0.45	0.51	0.48	1.62	1.75	1.68	1.55	0.67	0.76	0.72
寸法安定性(%)	-8.8	-9.2	-8.5	-7.7	-3.5	-5.2	-5.6	-8.2	-7.5	-7.8	-7.2	-2.7	-4.3	-4.4

実施例 13～実施例 24

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 1 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 1 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネー

ト液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH 基 (モル比) $\times 100$ } が 110 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6500 rpm で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 40℃ に温度調節した 2 リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 40℃ に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から 10 分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表 2 にあわせて示す。

【0054】

比較例 8 ～ 比較例 14

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 3 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 3 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃ に温度調整した。別容器で 20℃ に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH 基 (モル比) $\times 100$ } が 110 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6500 rpm で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 40℃ に温度調節した 2 リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 40℃ に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から 10 分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表 4 にあわせて示す。

【0055】

比較例 15 ～ 比較例 29

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 5 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 5 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃ に温度調整した。別容器で 20℃ に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基/OH

基（モル比）×100）が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表6にあわせて示す。

【0056】

【表 5】

		比較例														
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
配合（重量部）	ポリオール ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	HCFC-141b	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	整泡剤 ²⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	触媒A ³⁾	0.4	0.3	0.4												
	触媒B ⁴⁾				0.5	0.35	0.45									
	触媒C ⁵⁾						0.55	0.35	0.5							
	触媒D ⁶⁾							1.1			0.65	0.45	0.6	1.5		
	触媒E ⁷⁾	0.8	0.6		1.0	0.7			0.7		1.3	0.9			1.2	1.6
	触媒F ⁸⁾															
触媒G ⁹⁾																
イソシアネート INDEX ¹⁰⁾		110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シュクロース／芳香族アミン系ポリエーテルポリオール(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコーン系界面活性剤(商品名:SZ-1627)

3) N,N-ジメチルブチルアミン(Aldrich社製)

4) N,N-ジメチルヘキシルアミン(Aldrich社製)

5) N,N-ジメチルオクチルアミン(東京化成社製)

6) N,N-ジメチルデシルアミン(東京化成社製)

7) トリエチレンジアミン 33重量%エチレンジアミン溶液(東ソー(株)製TEDA-L33)

8) N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサジアミン(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン(Aldrich社製)

10) 日本ポリウレタン(株)製クルーDMDI(MR-200)、INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 6】

	比較例														
	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
反応性(秒)															
クリームタイム	31	25	27	29	24	25	31	25	25	30	25	26	31	25	26
ゲルタイム	90	89	90	90	91	90	90	90	90	91	90	90	90	90	90
タックフリータイム	131	123	125	129	122	126	130	124	125	128	126	125	129	125	126
ライズタイム	146	139	142	143	137	140	145	138	139	143	136	139	143	139	140
フォーム物性															
流動性 (cm)	81	84	83	80	83	82	81	83	83	80	84	83	81	84	84
コア密度 (kg/m ³)	29.2	28.2	28.4	29.3	28.3	28.0	29.0	28.2	28.4	29.3	28.4	28.3	29.3	28.0	28.1
接着強度 (kgf/cm ²)	1.62	1.76	1.71	1.70	1.86	1.79	1.67	1.82	1.75	1.65	1.83	1.72	1.62	1.78	1.70
寸法安定性 (%)	-1.0	-1.2	-1.3	-0.8	-1.2	-1.1	-0.8	-1.0	-1.2	-0.9	-1.3	-1.5	-0.9	-1.3	-1.2

表 2、表 4 及び表 6 から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【 0 0 5 7 】

すなわち、実施例 1 ～実施例 1 2 は、本発明の触媒組成物を使用して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) 発泡硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。また、実施例 1 3 ～実施例 2 4 は、本発明の触媒組成物を使用して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) 発泡硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。

【0058】

これに対し、比較例 1 ～比較例 4 及び比較例 8 ～比較例 1 1 は、上記一般式 (1) で示される脂肪族アミン化合物のみを触媒に用いて硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、触媒量が多く必要であり、流動性及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0059】

また、比較例 5 ～比較例 7 及び比較例 1 2 ～比較例 1 4 は、上記一般式 (1) で示される脂肪族アミン化合物を併用しないで、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン又は N, N-ジメチルシクロヘキシルアミンのみを触媒に用いて硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、流動性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0060】

また、比較例 1 5 ～比較例 2 9 は、発泡剤として、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン (HFC-141b) を使用した例であるが、本発明の触媒組成物を触媒として使用しても、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に顕著な効果は認められない。

【0061】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、発泡剤として 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) 及び／又は 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を使用しても、フォームの物性を損なうことな

く、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。また、本発明の方法によれば、従来の発泡剤（H C F C - 1 4 1 b）を使用して製造したフォームと比較しても物性的に遜色ないフォームを得ることができる。

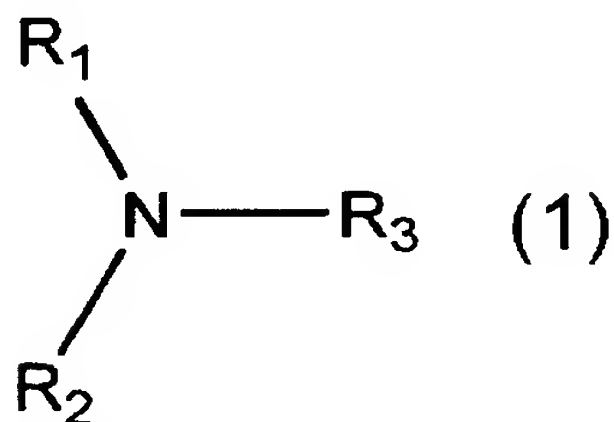
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン (HFC-245fa) 及び／又は 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mfc) を発泡剤として用いた場合において、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善された硬質ポリウレタンフォームの製造方法、及びそのための触媒組成物を提供する。

【解決手段】 硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、下記一般式 (1)

【化1】



で示されるアミン化合物と、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルー1, 6-ヘキサレンジアミン及びN, N-ジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物とを含有してなる触媒組成物を使用し、且つ発泡剤として、HFC-245fa 及び／又は HFC-365mfc を使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 0 5 5 0 6
受付番号	5 0 2 0 1 0 3 3 0 1 8
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 7 月 1 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 7月15日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 0 5 5 0 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 1 2 月 2 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県新南陽市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 4 月 2 1 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地
 氏 名 東ソー株式会社